mereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postal Service with sufficient postage as First Class Mail; in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on the date shown below. Dated: September 10, 2004 Signature: \_\_ (Michael H. Teschner)

Docket No.: LOREAL 3.0-018

(OA 03095)

(PATENT)

#### IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of: Legrand et al.

Application No.: 10/809,564

Group Art Unit: 1751

Filed: March 25, 2004

Examiner:

For: OXIDIZING COMPOSITION COMPRISING

HYDROXY CARBOXYLIC ACIDS AND SALTS THEREOF AS COMPLEXING AGENTS FOR DYEING, BLEACHING OR PERMANENTLY RESHAPING KERATIN

FIBRES

#### CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

Date Application No. Country 03/25/2003 0350063 FRANCE

In support of this claim, a certified copy of the original foreign application is filed herewith.

Dated: September 10, 2004

Respectfully submitted,

Michael H. Teschner

Registration No.: 32,862 LERNER, DAVID, LITTENBERG, KRUMHOLZ & MENTLIK, LLP 600 South Avenue West

Westfield, New Jersey (908) 654-5000 07090

Attorney for Applicant

LD-451\

THIS PAGE BLANK (USPTO)



# CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

# EVET D'INVENTION

# **CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

# COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 0 8 JAN. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

**Martine PLANCHE** 

NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE SIEGE 26 bis, rue de Saint Petersbourg 75800 PARIS cedex 08 Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04 Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23 www.inpl.fr

THIS PAGE BLANK (USPTO)





# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Pétersbourg 75800 Paris Cédex 08

Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livreVI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES 25.03.2003

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: 0350063

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: 75

DATE DE DÉPÔT: 25.03.2003

Gérard POULIN BREVALEX 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS France

Vos références pour ce dossier: SP 22421 FG

1 NATURE DE LA DEMANDE				
Demande de brevet				
2 TITRE DE L'INVENTION				
	COMPOSITION OXYDANTE COMPRENANT DES ACIDES HYDROXYCARBOXYLIQUES ET LEURS SELS COMME AGENTS COMPLEXANTS POUR LA COLORATION, LA DECOLORATION OU LA DEFORMATION PERMANENTE DE FIBRES KERATINIQUES			
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE	Pays ou organisation	Date	N°	
4-1 DEMANDEUR	·			
Nom	L'OREAL			
Rue	14, rue Royale		•	
Code postal et ville	75008 PARIS			
Pays	France			
Nationalité	France			
Forme juridique	Société anonyme			
5A MANDATAIRE				
Nom	POULIN			
Prénom	Gérard			
Qualité	CPI: 99 0200, Pas de pouvoir			
Cabinet ou Société	BREVALEX			
Rue	3, rue du Docteur Lancereaux			
Code postal et ville	75008 PARIS			
N° de téléphone	01 53 83 94 00			
N° de télécopie	01 45 63 83 33			
Courrier électronique	brevets.patents@brevalex.com			
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS	Fichier électronique	Pages	Détails	
Texte du brevet	textebrevet.pdf	65	D 54, R 10, AB 1	

7 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement	Prélèvement du compte courant			
Numéro du compte client	714			
8 RAPPORT DE RECHERCHE				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Etablissement immédiat			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
9 REDEVANCES JOINTES	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	0.00	0.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème ·	EURO	· 15.00	16.00	240.00.
Total à acquitter	EURO			560.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par Signataire: FR, Brevalex, G. Poulin Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)





Empreinte officielle du dépôt

# BREVET D'INVENTION **CERTIFICAT D'UTILITE**

# Réception électronique de la soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

> Demande de brevet: X Demande de CU:

DATE DE RECEPTION	25 mars 2003			
TYPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	Dépôt en ligne: X Dépôt sur support CD:		
Nº D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0350063			
ATTRIBUE PAR L'INPI				
Vos références pour ce dossier	SP 22421 FG .			
DEMANDEUR				
Nom ou dénomination sociale	L'OREAL			
Nombre de demandeur	1			
Pays	FR			
TITRE DE L'INVENTION  COMPOSITION OXYDANTE COMPRENAI  COMME AGENTS COMPLEXANTS POUR  PERMANENTE DE FIBRES KERATINIQUI	LA COLORATION, LA DECOLORAT			
DOCUMENTS ENVOYES				
pkgheader.xml	ValidLog.PDF	fee-sheet.xml		
package-data.xml	Comment.PDF	textebrevet.pdf		
FR-office-specific-info.xml	application-body.xml	request.xml		
Requetefr.PDF	indication-bio-deposit.xml			
EFFECTUE PAR				
Effectué par:	G. Poulin			
Date et heure de réception électronique:	25 mars 2003 16:05:50			

/ PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL

INSTITUT 26 bis, rue de Saint Petersbourg

NATIONAL DE 75800 PARIS codex 08 Téléphone . 01 53 04 53 04 INDUSTRIELLE Télécopie: 01 42 93 59 30

AD:C2:87:3E:7B:17:3E:10:DF:3B:79:D6:F2:04:42:6D:A1:E5:73:07

131

1

# COMPOSITION OXYDANTE COMPRENANT DES ACIDES HYDROXYCARBOXYLIQUES ET LEURS SELS COMME AGENTS COMPLEXANTS POUR LA COLORATION, LA DECOLORATION OU LA DEFORMATION PERMANENTE DE FIBRES KERATINIQUES

5

10

#### DESCRIPTION

#### DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à une composition oxydante comprenant des acides hydroxycarboxyliques et de leurs sels en tanţ qu'agents complexants destinés à la coloration, la décoloration ou à la déformation permanente de fibres kératiniques, en particulier de fibres kératiniques humaines et plus spécialement de cheveux.

Elle se rapporte également à des procédés de coloration, de décoloration, de déformation permanente des fibres kératiniques, et des dispositifs ou "kits" de coloration, décoloration ou de déformation permanente de fibres kératiniques.

20

25

30

#### ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Pour colorer les fibres kératiniques, tels que les cheveux humains, il est connu d'utiliser des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation sont des précurseurs incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner

naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants. On peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis parmi les métadiamines aromatiques, les métadaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La coloration, engendrée par l'application sur les fibres à colorer de compositions tinctoriales en présence de produits oxydants, peut avoir pour fonction de colorer des cheveux gris mais également de modifier la couleur de cheveux naturels ou teints. Dans ce dernier cas, il est nécessaire, en particulier lorsque la couleur désirée est de plusieurs tons en dessous de la couleur initiale des cheveux à teindre, de procéder préalablement à la coloration, à une décoloration des cheveux à teindre.

Il existe aussi un besoin d'éclaircir donc de décolorer la chevelure sans pour autant vouloir la colorer à nouveau.

Pour décolorer des fibres kératiniques, on utilise généralement deux types de compositions : des compositions dites oxydantes car elles renferment un ou plusieurs agents aptes à oxyder la mélanine des cheveux et ainsi à la solubiliser pour en obtenir l'élimination totale ou partielle, et des compositions dites au contraire réductrices car elles contiennent un ou plusieurs agents réducteurs du type acide ascorbique ou thiols, ces dernières étant plus spécialement destinées à la décoloration de cheveux ayant été antérieurement teints avec des pigments exogènes.

5

10

15

20

25

En qui concerne се la déformation permanente, il est usuel d'appliquer sur la chevelure préalablement mise sous tension, par exemple à l'aide de bigoudis si la déformation recherchée est frisure, une composition contenant un ou plusieurs agents réducteurs de manière à induire l'ouverture des ponts disulfures formés par les résidus cystéine de la kératine des cheveux, puis, généralement après rinçage, de réoxyder la chevelure pour en fixer la déformation, biais par le de l'application composition oxydante.

Concernant les compositions oxydantes nécessaires à la mise en œuvre de l'étape de fixation, on fait le plus souvent appel, dans la pratique, à des compositions à base d'eau oxygénée, de bromate de sodium ou de persels comme le perborate de sodium.

Qu'elles soient destinées à la coloration, la décoloration ou à la déformation permanente, les compositions oxydantes contiennent en principe un agent complexant destiné à complexer les cations métalliques susceptibles de se trouver à l'état de traces dans ces compositions, ainsi que ceux pouvant être présents sur les cheveux et provenant de l'air ambiant, de l'eau avec laquelle ces derniers ont été lavés ou encore des shampoings ou autres produits capillaires avec lesquels ils ont été traités.

Il est, en effet, très important de neutraliser ces cations métalliques, dans la mesure où ils sont susceptibles de catalyser les réactions d'oxydation des fibres capillaires et ce, de façon non

5

10

15

20

contrôlée, ce qui peut se traduire par des effets indésirables sévères tels qu'une cassure des cheveux ou une brûlure du cuir chevelu.

Actuellement, les agents complexants les plus couramment utilisés dans les compositions oxydantes pour la coloration, la décoloration ou la déformation permanente de fibres kératiniques sont l'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) et ses dérivés comme l'acide diéthylènetriamine pentaacétique (DPTA), généralement dans des proportions pondérales de l'ordre de 0,1 à 1%.

Toutefois, dans le cadre de ses travaux, la Demanderesse a constaté que l'EDTA et ses dérivés, présentent, dans ce type de compositions, des propriétés insuffisantes. Ces constatations, qui sont corroborées par les résultats obtenus par d'autres équipes de recherche, justifient de trouver de nouveaux agents complexants.

Un agent complexant destiné à entrer dans. la constitution de compositions oxydantes pour 20 déformation décoloration ou la coloration, la permanente de fibres kératiniques, doit satisfaire à de En effet, outre qu'il nombreuses exigences. présenter un pouvoir complexant élevé vis-à-vis des métaux de manière à supprimer ou, à tout le moins, 25 réduire le plus possible le risque d'une catalyse des réactions d'oxydation des fibres kératiniques par les traces métalliques susceptibles d'être présentes dans ces compositions et sur ces fibres, il doit compatible, et notamment ne pas réagir, avec les autres 30 constituants, et en particulier avec le ou les agents

oxydants. Il doit également être stable en solution, les compositions oxydantes étant, en effet, appliquées généralement sur les fibres kératiniques sous forme de solutions. Il doit aussi être d'une innocuité totale pour ces fibres et pour la peau, et notamment être dénué de tout caractère allergène.

Il est, en outre, souhaitable, dans un souci de respect de l'environnement, qu'il soit biodégradable, et que son coût de production ou d'achat autorise son utilisation dans des compositions destinées à être vendues, non seulement professionnels, mais également dans la distribution grand public.

Or, après de longues recherches menées sur 15 la question, la Demanderesse a découvert que, manière surprenante, certains acides hydroxycarboxyliques et leurs sels sont susceptibles répondre à toutes ces exigences et de représenter, par conséquent, des agents complexants de choix dans des 20 compositions oxydantes pour la coloration, décoloration et la déformation permanente de fibres kératiniques.

Et c'est cette découverte qui est à la base de l'invention.

#### 25 EXPOSÉ DE L'INVENTION

10

L'invention a, en premier lieu, pour objet une composition oxydante pour la coloration, la décoloration ou la déformation permanente des fibres kératiniques, comprenant au moins un agent oxydant et au moins un composé répondant à la formule générale (I) suivante :

6

 $R-(CHOH)_4-CO_2X$ 

(I)

dans laquelle :

5

10

30

- R représente un groupe CH2OH ou CO2X, et
- X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium.

Ainsi, les composés de formule (I) dans le cadre de l'invention correspondent à des acides hydroxycarboxyliques et aux carboxylates correspondants.

- La formule (I) comprenant 4 groupes d'atomes H-C-OH chiraux, il va de soi que cette formule englobe tous les énantiomères et tous les diastéréoisomères des composés susceptibles de répondre à cette formule.
- l'invention, le cation 20 Conformément à monovalent ou divalent est, de préférence, choisi dans le groupe constitué par les cations monovalents de les cations divalents alcalins, métaux les cations divalents de métaux de alcalino-terreux, transition et les cations monovalents issus d'amines 25 organiques ou d'ammonium.

A titre d'exemples de cations monovalents de métaux alcalins, on peut notamment citer le sodium  $(Na^+)$  et le potassium  $(K^+)$ , tandis qu'à titre d'exemples de cations divalents de métaux alcalino-terreux, on

7

peut notamment citer le calcium (Ca<sup>2+</sup>) et le magnésium  $(Mq^{2+})$ .

Au sens de la présente invention, on entend par "métal de transition", un métal comportant une sous-couche d incomplète, plus particulièrement à l'état d'oxydation II, tel que le cobalt (Co<sup>2+</sup>), le fer  $(Fe^{2+})$ , le manganèse  $(Mn^{2+})$ , le zinc  $(Zn^{2+})$  et le cuivre  $(Cu^{2+})$ .

En ce qui concerne les cations monovalents 10 issus d'amines organiques, on peut citer les cations d'amine primaire, secondaire ou tertiaire, ou encore d'alcanolamine.

Lesdites amines présentent un ou plusieurs radicaux, identiques ou non, de type alkyle, linéaire ou ramifié en C1 à C20, comprenant éventuellement un hétéroatome comme l'oxygène.

Pour ce qui a trait aux cations d'ammonium quaternaires, ces derniers comprennent trois radicaux, identiques ou non, choisis parmi l'hydrogène, un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C1 à C20, comprenant éventuellement un hétéroatome comme l'oxygène.

Conformément à l'invention, le monovalent ou divalent est, de préférence, choisi dans le groupe constitué par les cations monovalents de métaux alcalins, les cations divalents de métaux alcalino-terreux et les cations divalents de métaux de transition.

Lorsque R représente un groupe CH<sub>2</sub>OH, alors 30 le ou les composés de formule (I) sont, de préférence, choisis dans le groupe constitué par l'acide gluconique

5

15

20

 $(C_6H_{12}O_7)$ , ses sels de métaux alcalins, ses sels de métaux alcalino-terreux, ses sels de métaux de transition, ses sels d'amines organiques, ses sels d'ammonium, et leurs mélanges comme, par exemple, des mélanges d'acide gluconique et de gluconate de sodium.

Plus particulièrement, le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué gluconique, le gluconate de l'acide  $(C_6H_{11}O_7Na)$ , le gluconate de potassium  $(C_6H_{11}O_7K)$ , gluconate de calcium anhydre (C12H22O14Ca), le gluconate  $(C_{12}H_{22}O_{14}Ca.H_2O)$ , le calcium monohydraté gluconate de calcium  $(C_{12}H_{22}O_{14}Ca.H_2O+H_5BO_5)$ , le gluconate le gluconate de  $(C_{12}H_{22}O_{14}Mg)$ , de magnésium  $(C_{12}H_{22}O_{14}Fe)$ , le gluconate de manganèse  $(C_{12}H_{22}O_{14}Mn)$ , le gluconate de zinc  $(C_{12}H_{22}O_{14}Zn)$  et le gluconate de cuivre  $(C_{12}H_{22}O_{14}Cu)$ .

Lorsque R représente un groupe CO2X, alors le ou les composés de formule (I) sont, de préférence, choisis dans le groupe constitué par l'acide mucique. encore connu sous le nom d'acide 20  $(C_6H_{10}O_8)$ galactarique -, l'acide glucarique  $(C_6H_{10}O_8)$ , l'acide mannarique ( $C_6H_{10}O_8$ ), leurs sels de métaux alcalins, leurs sels de métaux alcalino-terreux, leurs sels de métaux de transition, leurs sels d'amines organiques, leurs sels d'ammonium, et leurs mélanges comme, par-25 exemple, des mélanges d'acide mucique et de mucate de sodium  $(C_6H_8O_8Na_2)$ .

De manière particulièrement préférée, le ou les composés de formule (I) sont choisis parmi l'acide gluconique et l'acide mucique.

5

10

15

Encore plus préférentiellement, le composé de formule (I) est l'acide mucique.

De préférence, le ou les composés de formule (I) représentent de 0,001 à 10% en poids et, mieux encore, de 0,001 à 5% en poids du poids total de la composition oxydante.

Conformément à l'invention, la composition oxydante comprend un ou plusieurs agents oxydants, qui sont à la base de ses propriétés oxydantes et qui peuvent être indifféremment choisis parmi tous les agents oxydants dont l'utilisation a déjà été proposée dans le domaine de la coloration, la décoloration et la déformation permanente de fibres kératiniques.

Parmi les oxydants classiquement utilisés, on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates, percarbonates et persulfates, les peracides.

Dans tous les cas, le ou les agents oxydants représentent, préférentiellement, de 0,1 à 30% en poids et, mieux encore, de 0,5 à 20% en poids du poids total de la composition oxydante.

préférence, la composition oxydante comprend, en plus du ou des composés de formule (I) et du ou des agents oxydants, un ou plusieurs constituants choisis parmi : (A) les polymères conditionneurs cationiques ou amphotères, (B) les polymères amphiphiles non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, comportant une chaîne hydrophobe, (C) les agents tensioactifs; (D) les agents d'ajustement de la

10

15

25

rhéologie autres que les polymères (B), (E) les agents d'ajustement du pH, et/ou (F) les solvants.

# (A) <u>les polymères conditonneurs cationiques ou</u> 5 amphotères:

Au sens de la présente invention, on entend par "polymère conditionneur cationique", tout polymère qui comprend des groupes cationiques ou des groupes ionisables en groupes cationiques et qui permet d'améliorer les propriétés cosmétiques des fibres kératiniques, en particulier le démêlage, la douceur, la brillance, le volume.

Les polymères conditionneurs cationiques ou amphotères convenables sont de manière avantageuse, choisis parmi ceux déjà connus en soi comme améliorant les propriétés cosmétiques des cheveux, à savoir notamment ceux décrits dans les brevets et demandes de brevets EP 337 354, FR 2 270 846, FR 2 383 660, FR 2 598 611, FR 2 470 596, FR 2 519 863, FR 2 788 974, FR 2 788 976.

Cependant, à titre d'exemples plus précis de polymères conditionneurs cationiques, on peut notamment citer les polymères cationiques comprenant au moins des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire et/ou quaternaire pouvant, soit faire partie de la chaîne principale polymère, soit être portés par un substituant latéral directement relié à celle-ci.

Ainsi, on peut citer :

30 (1) les copolymères d'acrylamide et de diméthyl-amino-éthyl méthacrylate quaternisé au sulfate

10

15

20

diméthyle ou un halogénure de diméthyle avec (Hercofloc de Hercules) ; les copolymères d'acrylamide chlorure de méthacryloyloxy-éthyltriméthylammonium (Bina Quat P 100 de Ciba Geigy) ; le copolymère d'acrylamide et de méthosulfate de méthacryloyloxy-éthyl-triméthylammonium (Reten de Hercules) ; les copolymères vinylpyrrolidone / acrylate ou méthacrylate de dialkylaminoalkyle quaternisés ou non (gamme Gafquat d'ISP; Copolymer 845, 958 et 937 d'ISP) ; les terpolymères méthacrylate de diméthyl éthyle/ amino vinylcaprolactame/ vinylpyrrolidone (Gaffix VC 713 d'ISP) les ; copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamidopropyl diméthylamine (Styleze CC 10 d'ISP) ; les copolymères vinylpyrrolidone / méthacrylamide de diméthyl-aminopropyle quaternisés (Gafquat HS 100 d'ISP) ;

- (2) les dérivés d'éthers de cellulose comportant des groupements ammonium quaternaire tels que décrits dans FR 1 492 597. Ces polymères sont également définis dans le dictionnaire CTFA comme des ammonium quaternaires d'hydroxyéthylcellulose ayant réagi avec un époxyde substitué par un groupement triméthylammonium;
- les dérivés de cellulose cationiques 25 tels que les copolymères de cellulose ou les dérivés de cellulose greffés avec un monomère hydrosoluble d'ammonium quaternaire, et décrits notamment US 4,131,576, tels que les hydroxyalkylcelluloses, comme les hydroxyméthyl-, hydroxyéthyl-30 hydroxypropylcelluloses greffées notamment avec un sel méthacryloyléthyl triméthylammonium, de

5

10

15

méthacrylamido propyl-triméthylammonium, de diméthyl-diallylammonium;

- (4) les polysaccharides cationiques décrits plus particulièrement dans les brevets US 3,589,578, US 4,031,307, tels que les gommes de guar contenant des groupements cationiques trialkylammonium. On utilise par exemple des gommes de guar modifiées par un sel, comme le chlorure notamment, de 2,3-époxypropyl triméthylammonium;
- les polymères constitués de 10 (5)de radicaux divalents alkylène ou pipérazinyle et droites ou ramifiées, chaînes hydroxyalkylène à éventuellement interrompues par des atomes d'oxygène, de soufre, d'azote ou par des cycles aromatiques ou hétérocycliques, ainsi que les produits d'oxydation 15 et/ou de quaternisation de ces polymères. De tels polymères sont notamment décrits dans FR 2 162 025,... FR 2 280 361;
- (6) les polyaminoamides solubles dans l'eau polycondensation 20 préparés en particulier par polyamine, éventuellement une composé acide avec réticulés, éventuellement alcoylés ou s'ils comportent fonctions amines tertiaires, plusieurs ou une quaternisées. Ces polymères sont notamment décrits dans FR 2 252 840 et FR 2 368 508; 25
  - (7) les dérivés de polyaminoamides résultant de la condensation de polyalkylènes polyamines avec des acides polycarboxyliques suivie d'une alcoylation par des agents bifonctionnels. On peut citer par exemple les polymères acide adipiquedialkylamino hydroxyalkyl dialkylène triamine dans

30

lesquels le radical alkyle est en  $C_1\text{-}C_4$ . De tels polymères sont notamment décrits dans FR 1 583 363 ;

- (8) les polymères obtenus par réaction d'une polyalkylène polyamine comportant deux groupements amine primaire et au moins un groupement amine secondaire avec un acide dicarboxylique choisi parmi l'acide diglycolique et les acides dicarboxyliques aliphatiques saturés en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, puis avec l'épichlorhydrine. De tels polymères sont notamment décrits dans US 3,227,615, US 2,961,347;
- (9) les cyclopolymères d'alkyl diallyl amine ou de dialkyl diallyl ammonium, sous forme d'homopolymères ou de copolymères, tels que décrits dans FR 2 080 759 et dans son certificat d'addition  $n^2$  190 406 ;
- (10)les polymères de diammonium quaternaire tels que décrits dans FR 2 320 330. FR 2 270 846, FR 2 316 271, FR 2 336 434, FR 2 413 907, US 2,273,780, US 2,375,853, US 2,388,614, US 2,454,547, US 3,206,462, US 2,261,002, US 2,271,378, US 3,874,870, 20 US 4,001,432, US 3,929,990, US 3,966,904, US 4,005,193, US 4,025,617, US 4,025,627, US 4,025,653, US 4,026,945, US 4,027,020; par exemple, on peut citer ceux comprenant les motifs récurrents suivants:

25

5

10

15

dans laquelle les radicaux  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  et  $R^4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle ou

hydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , n et p sont des nombres entiers variant de 2 à 20 et,  $X^-$  est un anion dérivé d'un acide minéral ou organique ;

(11). les polymères de poly(ammonium 5 quaternaire) constitués de motifs récurrents de formule :

dans laquelle p désigne un nombre entier variant de 1 à 6 environ, D peut être nul ou peut représenter un groupement  $-(CH_2)_r$  -CO- dans lequel r désigne un nombre égal à 4 ou à 7,  $X^-$  est un anion. De tels polymères peuvent être préparés selon les procédés décrits dans US 4,157,388, US 4,702,906, US 4,719,282, EP 122 324 ;

- (12) les polymères quaternaires de vinylpyrrolidone et de vinylimidazole;
  - (13) les polyamines du type polyéthylèneglycol (15) Tallow Polyamine(dénomination du dictionnaire CTFA);
- (14) les polymères réticulés de sels  $m\acute{e}thacryloyloxyalkyl(C_1-C_4)$  trialkyl( $C_1-C_4$ ) ammonium tels 20 que les polymères obtenus par homopolymérisation du diméthylaminoéthylméthacrylate quaternisé méthyle, ou par copolymérisation chlorure de le diméthylaminoéthylméthacrylate l'acrylamide avec quaternisé par le chlorure de méthyle, l'homo ou la 25 copolymérisation étant suivie d'une réticulation par un composé à insaturation oléfinique, en particulier le méthylène bis acrylamide. On peut plus particulièrement

10

utiliser un copolymère réticulé acrylamide/chlorure de méthacryloyloxyéthyl triméthylammonium (20/80 en poids) sous forme de dispersion contenant 50% en poids dudit copolymère dans de l'huile minérale (Salcare® SC 92 de Ciba). On peut également utiliser un homopolymère réticulé du chlorure de méthacryloyl oxyéthyl triméthylammonium contenant environ 50% en poids de l'homopolymère dans de l'huile minérale ou dans un ester liquide (Salcare® SC 95, SC 96 de Ciba).

D'autres polymères conditionneurs cationiques utilisables dans le cadre de l'invention sont des polyalkylèneimines, en particulier des polyéthylèneimines, des polymères contenant des motifs vinylpyridine ou vinylpyridinium, des condensats de polyamines et d'épichlorhydrine, des polyuréylènes quaternaires et les dérivés de la chitine.

Le ou les polymères conditionneurs amphotères susceptibles d'être présents composition oxydante peuvent, eux, notamment choisis parmi ceux comportant des motifs K et répartis statistiquement dans la chaîne polymère, où K désigne un motif dérivant d'un monomère comportant au moins un atome d'azote basique et M désigne un motif dérivant d'un monomère acide comportant un ou plusieurs groupements carboxyliques ou sulfoniques ; ou bien K et peuvent désigner des groupements dérivant monomères zwittérioniques de carboxybétaïnes sulfobétaïnes ; ou encore K et M désignent une chaîne polymère cationique comportant des groupements amine primaire, secondaire, tertiaire ou quaternaire, dans laquelle au moins l'un des groupements amine porte un

5

20

25

groupement carboxylique ou sulfonique relié par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné ; ou bien K et M font partie d'une chaîne d'un polymère à motif éthylène  $\alpha,\beta$ -dicarboxylique dont l'un des groupements carboxyliques a réagi avec une polyamine comportant un ou plusieurs groupements amine primaire ou secondaire.

Les polymères conditionneurs amphotères répondant à la définition donnée ci-dessus plus particulièrement préférés, sont choisis parmi les polymères suivants :

- la de les polymères résultant (1)copolymérisation d'un monomère dérivé d'un composé vinylique portant un groupement carboxylique tel que plus particulièrement l'acide (méth)acrylique, l'acide maléique, l'acide alpha-chloracrylique, ou encore un sel de dialkyldiallylammonium tel que le chlorure de monomère et d'un diméthyldiallylammonium, dérivé d'un composé vinylique substitué contenant au moins un atome basique tel que plus particulièrement les dialkyl-amino-alkyl-méthacrylate et acrylate, les dialkyl-amino-alkyl-méthacrylamide et acrylamide, comme décrits dans US 3,836,537. On peut citer le copolymère acrylate de sodium / chlorure d'acrylamido propyl triméthyl ammonium (Polyquart KE 3033 de Cognis), le copolymère acide acrylique/ chlorure de diméthyldiallyl ammonium (Merquat 280, 295, Plus 3330, de Nalco);
- (2) les polymères comportant des motifs dérivant : a) d'au moins un monomère choisi parmi les (méth)acrylamides N-substitués par un radical alkyle, notamment en  $C_2$ - $C_{12}$ , b) d'au moins un monomère acide contenant un ou plusieurs groupements carboxyliques

5

10

15

20

25



réactifs (par exemple acides (méth) acrylique, crotonique, itaconique, et les monoesters des acides ou anhydrides maléique, fumarique), et c) d'au moins un monomère basique tel que des esters à substituant amine primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire des acides (méth) acrylique, fumarique, maléique, et le produit de quaternisation du méthacrylate de diméthylamino-éthyle avec le sulfate de diméthyle ou diéthyle.

On utilise particulièrement les copolymères

10 octylacrylamide/acrylate/butylaminoéthyl méthacrylate
(Amphomer ou Lovocryl 47 par la société National
Starch);

(3) les polyaminoamides réticulés et partiellement ou totalement alcoylés, dérivant de polyaminoamides de formule générale  $-[CO-R^5-CO-Z]$  - dans laquelle  $R^5$  est un radical divalent dérivé d'un acide dicarboxylique saturé ou non (par exemple les acides adipique, triméthyl-2,2,4-adipique et triméthyl-2,4,4téréphtalique, adipique, itaconique), d'un monocarboxylique. insaturé (comme l'acide (méth)acrylique), d'un ester d'alcool en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> des acides précités ou d'un radical dérivant de l'addition de l'un de ces acides avec une amine bis-primaire ou secondaire, et Z désigne un radical d'une polyalkylènepolyamine bis-primaire, mono ou bis-secondaire. préférence, Z représente entre 60 et 100 moles %, le radical  $-NH-[(CH_2)_x-NH]_p$ - avec x=2 et p=2 ou 3, ou x=3 et p=2 ; ce radical dérivant de la diéthylène triamine, la triéthylène tétraamine ou de la dipropylène triamine; entre 0 et 40 moles % le radical ci-dessus, dans lequel x=2et p=1еt qui dérive de

5

15

20

25

l'éthylènediamine, ou le radical dérivant de la pipérazine  $-N[CH_2CH_2]_2N-$ ; entre 0 et 20 moles %, le radical  $-NH-(CH_2)_6-NH-$  dérivant de l'hexaméthylène diamine. L'agent réticulant de ces polymères est un agent bifonctionnel choisi parmi les épihalohydrines, les diépoxydes, les dianhydrides, les dérivés bis insaturés, et alcoylés par action d'acide acrylique, d'acide chloracétique ou d'une alcane sultone ou de leurs sels de métaux alcalins;

(4) les polymères comportant au moins des motifs zwittérioniques, comme par exemple le copolymère de méthacrylate de butyle / méthacrylate de diméthyl carboxy-méthyl-ammonio-éthyle (Diaformer Z301, Sandoz);

(5) les polymères dérivés du chitosane. comportant des motifs monomères répondant aux formules (I), (II), (III) suivantes :

avec (I) représentant de 0 à 30%, (II) de 5 à 50% et 20 (III) de 30 à 90% dans lequel  $R^6$  représente un radical de formule :

dans laquelle q désigne zéro ou 1 ; et si q=0, les R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, identiques ou différents, représentent un hydrogène, un groupement méthyle, hydroxyle, acétoxy,

5

10

amino, mono- ou di-alkylamine éventuellement interrompus par un ou plusieurs atomes d'azote et/ou éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes amine, hydroxyle, carboxyle, alkylthio éventuellement porteur d'un groupe amino, sulfonique; ou si q=1, les R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, identiques ou différents, représentent un hydrogène, ainsi que les sels formés par ces composés avec des bases ou des acides;

(6) les polymères dérivés de la N-10 carboxyalkylation du chitosane comme le N-carboxyméthyl chitosane ou le N-carboxybutyl chitosane (Evalsan de Jan Dekker);

 $% \left( \frac{1}{2}\right) =0$  les polymères tels que décrits dans FR 1 400 366 :

15

20

25

5

dans laquelle  $R^{10}$  est un hydrogène,  $CH_3O-$ ,  $CH_3CH_2O-$ , phényle,  $R^{11}$  et  $R^{14}$ , identiques ou différents, représentent un hydrogène, un radical alkyle (méthyle, éthyle),  $R^{13}$  représente un radical alkyle (méthyle, éthyle) ou un radical de formule  $-R^{12}-N(R^{14})_2$ ,  $R^{12}$  représentant  $-(CH_2)_2-$ ,  $-(CH_2)_3-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-$ , ainsi que les homologues supérieurs de ces radicaux et contenant jusqu'à 6 atomes de carbone, r est tel que le poids moléculaire est compris entre 500 et 6000000 et de préférence entre 1000 et 1000000;

- amphotères du type polymères (8) les  $-D^{1}-X-D^{1}-X$  choisis parmi:
- les polymères obtenus par action l'acide chloracétique ou le chloracétate de sodium sur les composés comportant au moins un motif de formule  $-D^{1}-X-D^{1}-X-D^{1}$  où  $D^{1}$  désigne un radical pipérazinyle et X désigne le symbole E ou E', E ou E' identiques ou différents désignent un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée comportant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la chaîne principale 10 substituée ou non par des groupements hydroxyle et pouvant comporter en outre des atomes d'oxygène, d'azote, de soufre, 1 à 3 cycles aromatiques et/ou hétérocycliques; les atomes d'oxygène, d'azote et de soufre étant présents sous forme de groupements éther, 15 thioéther, sulfoxyde, sulfone, sulfonium, alkylamine, alkénylamine, des groupements hydroxyle, benzylamine, oxyde d'amine, ammonium quaternaire, amide, alcool, ester et/ou uréthanne ;
- b) les polymères de formule  $-D^1-X-D^1-X-$  où 20  ${ t D}^1$  désigne un radical pipérazinyle et  ${ t X}$  désigne le symbole E ou E' et au moins une fois E'; E ayant la signification indiquée ci-dessus et E' est un radical bivalent qui est un radical alkylène à chaîne droite ou ramifiée ayant jusqu'à 7 atomes de carbone dans la 25 chaîne principale, substitué ou non par un ou plusieurs radicaux hydroxyle et comportant un ou plusieurs atomes d'azote, l'atome d'azote étant substitué par une chaîne atome alkyle interrompue éventuellement par un comportant obligatoirement 30 d'oxygène et plusieurs fonctions carboxyle ou une ou plusieurs

fonctions hydroxyle et bétaïnisées par réaction avec l'acide chloracétique ou du chloracétate de soude ;

(9) les copolymères alkyl $(C_1-C_5)$ -vinyléther / anhydride maléique modifié partiellement par semi-amidification avec une N,N-dialkylaminoalkylamine telle que la N,N-diméthyl-amino-propylamine ou par semi-estérification avec une N,N-dialcanolamine. Ces copolymères peuvent également comporter d'autres comonomères vinyliques tels que le vinylcaprolactame.

Parmi les polymères conditionneurs ou amphotères utilisables, on préfère notamment :

# (i) parmi les cationiques :

5

- l'homopolymère de chlorure de diméthyldiallylammonium (Merquat 100 de Nalco);
- les copolymères de chlorure de diméthyldiallylammonium et d'acrylamide (Merquat 2200 de Nalco);
- les polymères de type poly(ammonium quaternaire) préparés et décrits dans FR 2 270 846, constitués de motifs récurrents de formules (W) et (U) suivantes :

$$\begin{array}{c|cccc}
CH_3 & CH_3 \\
 & & | \\
\hline
- N^{+} & (CH_2)_3 & -N^{+} & (CH_2)_6 \\
 & & | CI^{-} \\
 & CH_3 & CH_3
\end{array}$$
(W)

et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé 25 par chromatographie par perméation de gel, est compris entre 9500 et 9900;

5

10

15

et notamment ceux dont le poids moléculaire, déterminé par chromatographie par perméation de gel, est d'environ 1200;

- les polymères de type poly(ammonium quaternaire) de la famille (11) avec X<sup>-</sup> désignant le chlore, et notamment ceux dont la masse moléculaire moyenne en poids est inférieure à 100 000, de préférence inférieure ou égale à 50 000;

# (ii) parmi les polymères amphotères :

- le copolymère chlorure de diméthyldiallylammonium/acide acrylique (80/20) (Merquat 280 de Nalco-dénomination CTFA : Polyquaternium 22);
- le copolymère chlorure de diméthyldiallylammonium/acide acrylique (95/5) (Merquat 295 de Nalco);
- le copolymère de chlorure de 20 méthacrylamidopropyl trimonium, d'acide acrylique et d'acrylate d'éthyle (Merquat 2001 de Nalco dénomination CTFA: Polyquaternium 47);
- le terpolymère acrylamide/chlorure de diméthyldiallyl ammonium/acide acrylique (Merquat Plus
   3330 de Nalco -dénomination CTFA: Polyquaternium 39).

Lorsque la composition oxydante comprend un ou plusieurs polymères conditionneurs cationiques ou amphotères, alors celui-ci ou ceux-ci représentent

généralement de 0,01 à 10% en poids et, mieux encore, de 0,05 à 5% du poids total de cette composition.

(B) <u>les polymères amphiphiles non ioniques, anioniques,</u>

5 <u>cationiques ou amphotères, comportant une chaîne</u>

hydrophobe:

Plus particulièrement, la chaîne hydrophobe est une chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, aromatique ou non, linéaire ou ramifiée, en  $C_6-C_{30}$ , comprenant éventuellement un ou plusieurs motifs oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés).

Parmi les polymères amphiphiles cationiques comportant une chaîne hydrophobe, on peut trouver des polyuréthannes cationiques ou des copolymères cationiques comprenant des motifs vinyllactame et en particulier vinylpyrrolidone.

De préférence, les polymères amphiphiles comportant une chaîne hydrophobe sont de nature non ionique ou anionique.

- A titre d'exemples de polymères amphiphiles non ioniques à chaîne hydrophobe, on peut citer entre autres :
- (1)les celluloses modifiées par des groupements comportant au moins une hydrocarbonée, saturée ou non, linéaire ou ramifiée, en 25  $C_6-C_{30}$ , comme les hydroxyéthylcelluloses modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne hydrophobe telle que définie auparavant, comme notamment Natrosol Plus Grade 330 CS (alkyles en  $C_{16}$  commercialisé par la société Aqualon) ; Bermocoll EHM 30 100 (commercialisé par la société Berol Nobel),

10

Amercell Polymer HM-1500 (hydroxyéthylcellulose modifiée par un groupement polyéthylène glycol (15) éther de nonylphénol - commercialisé par la société Amerchol);

- (2) les hydroxypropylguars modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne hydrophobe telle que définie, par exemple Jaguar XC-95/3 (chaîne alkyle en C<sub>14</sub> commer cialisé par la société Rhodia Chimie) ; Esaflor HM 22 (chaîne alkyle en C<sub>22</sub> commercialisé par la société Lamberti) ; RE210-18 (chaîne alkyle en C<sub>14</sub>) et RE205-1 (chaîne alkyle en C<sub>20</sub>) commercialisés par la société Rhodia Chimie ;
  - (3) les copolymères de vinylpyrrolidone et de monomères hydrophobes à chaîne hydrophobe telle que définie auparavant comme par exemple Antaron ou Ganex V216 (copolymères vinylpyrrolidone / hexadécène); Antaron ou Ganex V220 (copolymères vinylpyrrolidone / eicosène), commercialisés par la société I.S.P;
- (4) les copolymères de (méth)acrylates 20 d'alkyles en  $C_1$ - $C_6$  et de monomères amphiphiles comportant une chaîne hydrophobe ;
  - (5) les copolymères de (méth)acrylates hydrophiles et de monomères hydrophobes comportant au moins une chaîne hydrophobe, tels que par exemple le copolymère méthacrylate de polyéthylèneglycol / méthacrylate de lauryle;
  - (6) les polymères à squelette aminoplaste éther possédant au moins une chaîne grasse, tels que les composés Pure Thix commercialisés par la société Süd-Chemie;

15

25

(7) les polyéthers polyuréthannes, linéaires (structure à blocs), greffés ou en étoile, comportant dans leur chaîne, au moins une séquence hydrophile, généralement polyoxyéthylénée et pouvant comprendre entre 50 et 1000 motifs oxyéthylène environ, moins une séquence hydrophobe, qui comprendre des groupements aliphatiques éventuellement combinés des à enchaînements cycloaliphatiques et/ou aromatiques. De préférence, les polyéthers polyuréthannes comportent au moins deux chaînes hydrophobes hydrocarbonées en C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, séparées par une séquence hydrophile ; les chaînes hydrophobes pouvant être des chaînes pendantes ou des chaînes à l'une ou plusieurs des extrémités de la ou des séquences hydrophiles.

Les polyéthers polyuréthannes comportent une liaison uréthanne entre les séquences hydrophiles, mais peuvent aussi comprendre des séquences hydrophiles liées aux séquences lipophiles par d'autres liaisons chimiques.

Les polyéthers polyuréthannes sont particulier ceux décrits dans l'article de G. Fonnum, J. Bakke et Fk. Hansen - Colloid Polym. Sci.271, 380-389 (1993). A titre d'exemples de polyéthers polyuréthannes, on peut citer Nuvis FΧ 1100 (désignation I.N.C.I. européenne et américaine "Steareth-100/PEG-136/H.M.D.I. Copolymer" commercialisé par la société Servo Delden) ; Rheolate 205, 208, 204 ou 212 (commercialisés par la société Rheox) ; Elfacos T210 (chaîne alkyle en  $C_{12}$ -  $C_{14}$ ) Elfacos T212 (chaîne alkyle en C<sub>18</sub>) commercialisés par la société Akzo.

5

10

15

20

25

Les polymères amphiphiles anioniques à chaîne hydrophobe, susceptibles d'être mis en œuvre comportent au moins à titre de chaîne hydrophobe, une chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, aromatique ou non, linéaire ou ramifiée, en  $C_8$ - $C_{30}$ .

les polymères Plus particulièrement amphiphiles anioniques comportant au moins une chaîne hydrophobe, réticulés ou non, comprennent au moins un motif hydrophile dérivé d'un ou de plusieurs monomères. à insaturation éthylénique portant une fonction acide carboxylique, ou une fonction acide sulfonique, libre ou partiellement ou totalement neutralisée, et au moins motif hydrophobe dérivé d'un ou de plusieurs monomères à insaturation éthylénique portant une chaîne latérale hydrophobe, et éventuellement au motif de réticulation dérivés d'un plusieurs monomères polyinsaturés.

Des polymères amphiphiles anioniques du type décrit ci-dessus sont décrits et préparés, par exemple dans les brevets US 3,915,921 et US 4,509,949 (copolymères d'acide (méth)acrylique et de (méth)acrylates d'alkyles en  $C_{10}$ - $C_{30}$ ) ou dans le brevet EP 216 479 (copolymères d'acide (méth)acrylique et d'éthers allyliques d'alcools gras).

Les polymères amphiphiles comportant au moins un groupement sulfonique, sous forme libre ou partiellement ou totalement neutralisée et au moins une partie hydrophobe sont par exemple décrits dans FR 00 16954 et FR 01 00328 dont le contenu fait partie intégrante de la présente invention.

5

10

15

On peut citer plus particulièrement parmi eux le copolymère acide acrylamido-2-méthyl-2-propane-sulfonique (AMPS)/n-dodécylacrylamide neutralisé par la soude, le copolymère réticulé par du méthylène-bis-acrylamide constitué de 75% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH3 et de 25% en poids de motifs acrylate de Genapol T-250, le copolymère réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 90% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH3 et de 10% en poids de motifs méthacrylate de Genapol T-250, ou le copolymère réticulé par du méthacrylate d'allyle constitué de 80% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH3 et de 20% en poids de motifs AMPS neutralisés par NH3 et de 20% en poids de motifs méthacrylate de Genapol T-250.

peut citer à titre d'exemples polymères préférés, Carbopol ETD-2020 (copolymère acide acrylique / méthacrylate d'alkyle en C10-C30, réticulé commercialisé par la société Noveon) ; Carbopol 1382, Pemulen TR1, Pemulen TR2 (copolymères acrylique/acrylate d'alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>, réticulés commercialisés par la société Noveon) le copolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyéthyléné (55/35/10); le copolymère acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate béhényle oxyéthyléné 25 OE (Aculyn 28 commercialisé par Haas) et le copolymère réticulé acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/stéareth-10 allyl éther.

Lorsque la composition oxydante comprend un ou polymères amphiphiles à chaîne hydrophobe, alors celui-ci ou ceux-ci représentent généralement de 0,05 à

5

10

15

20

20 % en poids et, mieux encore, de 0,1 à 10 % du poids total de cette composition.

## (C) les agents tensioactifs :

5

10

15

20

25

Le ou les agents tensioactifs susceptibles d'être présents dans la composition oxydante peuvent être indifféremment choisis parmi les tensioactifs anioniques, non ioniques, amphotères et cationiques.

Des agents tensioactifs anioniques, non ioniques, amphotères ou cationiques convenant à la mise en œuvre de l'invention sont notamment les suivants :

### • tensioactifs anioniques :

A titre d'exemples d'agents tensioactifs anioniques susceptibles d'être utilisés, seuls ou en mélanges, on peut citer les sels, en particulier les sels alcalins (sels de sodium, sels de magnésium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools, ...) des composés suivants : alkylsulfates, alkyléthersulfates, alkylarylpolyéthersulfates, alkylamidoéthersulfates, monoglycérides sulfates ; alkylsulfonates, phosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates,  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; alkyl(C6- $C_{24}$ ) sulfosuccinates, alkyl  $(C_6-C_{24})$  éthersulfosuccinates, alkyl( $C_6-C_{24}$ )sulfoalkyl( $C_6$ - $C_{24}$ ) amidesulfosuccinates, acétates ;  $acyl(C_6-C_{24})$  sarcosinates et  $acyl(C_6-C_{24})$  glutamates.

On peut aussi citer les esters d'alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ )polyglycosides carboxyliques tels que les alkylpolyglucoside citrates, les alkylpolyglucoside



tartrates, les alkylpolyglucoside sulfosuccinates et les alkylpolyglucoside sulfosuccinamates ; les acyliséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ···ou acyle de tous ces · composés · comportant, préférence, de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryle désignant, de préférence, un groupement phényle ou benzyle.

Sont également utilisables les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, 10 ricinoléique, palmitique et stéarique, d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyllactylates dont le radical acyle comporte de 8 à 20 atomes de carbone ; les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ; les acides alkyl $(C_6-C_{24})$ éther 15 carboxyliques polyoxyalkylénés, les acides alkyl( $C_6$ - $C_{24}$ ) amido éther carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupes oxydes d'alkylène et, plus spécialement d'éthylène, et leurs mélanges.

#### 20 • tensioactifs non ioniques :

Les agents tensioactifs non ioniques sont des composés bien connus en eux-mêmes (voir, exemple, le "Handbook of Surfactants", M.R. PORTER, Ed. Blackie & Son, Glasgow and London, 1991, 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique.

Ainsi, utilisés seuls ou en mélanges, ils peuvent notamment être choisis parmi les alcools, les  $\alpha$ -diols, les alkylphénols polyéthoxylés propoxylés ayant une chaîne grasse comportant, par exemple, de 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de

5

25

groupes oxydes d'éthylène ou oxydes de propylène pouvant être notamment de 2 à 50 ; les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools polyéthoxylés ayant, les amides gras gras, préférence, de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne de 1 à 5 et, plus spécialement, de 1,5 à 4, groupes glycérol ; esters d'acide gras du sorbitan oxyéthylénés comportant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras du polyéthylèneglycol ; les alkylpolyglycosides ; les dérivés de N-alkyl glucamine et les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl(C10-C14) amines ou les oxydes de N-acylaminopropylmorpholine. .

## • tensioactifs amphotères :

tensioactifs amphotères (ou agents Les de zwittérioniques), dont la nature ne revêt pas la présente caractère critique dans le cadre de invention, peuvent notamment être choisis, seuls ou en mélanges, parmi les dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques dont le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe par hydrosolubilisant, carboxylate, un sulfonate, un sulfate, un phosphate ou un phosphonate.

On peut également citer les alkyl( $C_8$ - $C_{20}$ )bétaïnes, les sulfobétaïnes, les alkyl( $C_8$ - $C_{20}$ )amido-alkyl( $C_1$ - $C_6$ )bétaïnes et les alkyl( $C_8$ - $C_{20}$ )amidoalkyl( $C_1$ - $C_6$ )sulfobétaïnes.

5

10

15

20

25

Parmi dérivés les d'amines, on notamment citer les composés commercialisés par la société Rhodia Chimie sous la dénomination commerciale Miranol<sup>®</sup>, qui sont décrits dans US 2,528,378 US 2,781,354 et qui sont classés dans le Dictionnaire CTFA, 5<sup>ème</sup> édition, 1993, sous les désignations anglo-"disodium saxonnes cocoamphodiacetate", "disodium lauroamphodiacetate", "disodium caprylamphodiacetate", "disodium capryloamphodiacetate", "disodium cocoamphodipropionate", "disodium lauroamphodipropionate", "disodium caprylamphodipropionate", "disodium capryloamphodipropionate", "lauroamphodiproponic acid" "cocoamphodipropionic acid".

#### tensioactifs cationiques :

15 Comme agents tensioactifs cationiques aptes à être utilisés seuls ou en mélanges, on peut citer les d'amines grasses primaires, secondaires tertiaires, éventuellement polyoxyalkylénées; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures et les 20 bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkylammonium et d'alkylpyridinium ; les dérivés d'imidazoline et les oxydes d'amines caractère cationique.

Lorsque la composition oxydante comprend un ou plusieurs agents tensioactifs, alors celui-ci ou ceux-ci représentent généralement de 0,01 à 40% en poids et, mieux encore, de 0,1 à 30% du poids total de cette composition.

30

5



10

15

20

25

30

32

## (D) <u>les agents d'ajustement de la rhéologie autres que</u> les polymères (B) :

Au sens de la présente invention, on entend par "agent d'ajustement de la rhéologie", tout composé propre à conférer une viscosité à la composition oxydante telle que, une fois appliquée sur des fibres kératiniques, cette dernière ne coule pas et reste parfaitement localisée au point d'application.

Notons que ledit agent décrit ci-après est dépourvu de chaîne hydrophobe, c'est-à-dire de chaîne hydrocarbonée, saturée ou non, aromatique ou non, linéaire ou ramifiée, en  $C_8-C_{30}$ , comprenant éventuellement un ou plusieurs motifs oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés).

Le ou les agents d'ajustement de la la susceptibles d'être présents dans rhéologie composition oxydante sont des polymères d'origine les polymères synthétiques, et sont naturelle ou utilisés avantageusement choisis parmi ceux classiquement dans le domaine cosmétique.

Comme exemples de polymères synthétiques, polyvinylpyrrolidone, l'acide citer, la peut on polyacrylique, le polyacrylamide, l'acide poly-2acrylamidopropanesulfonique non réticulé (Simugel EG de poly-2-acrylamido-2société SEPPIC), l'acide réticulé, libre méthylpropane sulfonique partiellement neutralisé par l'ammoniaque (Hostacerin Clariant), des mélanges d'acide poly-2de acrylamido-2-méthylpropane sulfonique non réticulé avec éthers d'hydroxyalkylcellulose ou avec des poly(oxyde d'éthylène) tels que décrits dans le brevet



US 4,540,510 ; des mélanges d'acide poly(méth)acrylamido-alkyl  $(C_1-C_4)$ -sulfonique, de préférence réticulé, avec un copolymère réticulé de l'anhydride maléique et d'un alkyl $(C_1-C_5)$ vinyléther (Hostacerin AMPS / Stabileze QM de la société ISF).

Les polymères épaississants d'origine naturelle sont de préférence des polymères comportant au moins un motif sucre, comme les gommes de guar non ioniques, modifiées ou groupements non par des hydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ ; les gommes de biopoly saccharides d'origine microbienne telles que les gommes de scléroglucane ou de xanthane ; les gommes issues d'exudats végétaux telles que les gommes arabique, ghatti, karaya, tragacanthe, carraghénanne, agar et caroube; les pectines; les alginates; les amidons; les hydroxyalkyl( $C_1-C_6$ )celluloses et carboxyalkyl( $C_1-$ C<sub>6</sub>) celluloses.

Notons que les termes "motif sucre" désignent une portion monosaccharidique (c'est-à-dire monosaccharide ou oside ou sucre simple), une portion oligosaccharidique (chaînes courtes formées de l'enchaînement d'unités monosaccharidiques, éventuellement différentes) ou une polysaccharidique [longues chaînes constituées d'unités monosaccharidiques, éventuellement différentes, c'està-dire polyholosides ou polyosides]. Les unités saccharidiques peuvent être en outre substituées par des radicaux alkyle, ou hydroxyalkyle, ou alcoxy, ou acyloxy, ou carboxyle, les radicaux alkyle en  $C_1$ - $C_4$ .

A titre d'exemples de gommes de guar non ioniques non modifiées, on peut citer entre autres

5

10

15

20

25

10

34

Guargel D/15 (Noveon); Vidogum GH 175 (Unipectine), Meypro-Guar 50 et Jaguar C (Meyhall/Rhodia Chimie); et à titre de gommes de guar non ioniques modifiées, Jaguar HP8, HP60, HP120, DC 293, HP 105 (Meyhall/Rhodia Chimie); Galactasol 4H4FD2 (Aqualon).

Les gommes de biopolysaccharides d'origine microbienne, végétale sont bien connues de l'homme de l'art et décrites notamment dans l'ouvrage de Robert L. Davidson intitulé "Handbook of Water soluble gums and resins" édité chez Mc Graw Hill Book Company (1980).

Parmi ces gommes, citons les scléroglucanes comme notamment Actigum CS de Sanofi Bio Industries ; Amigel de Alban Muller International, ainsi que les scléroglucanes traités au glyoxal décrits dans FR 2 633 940) ; les gommes xanthanes comme Keltrol, ? 15 Keltrol T, Keltrol Tf, Keltrol Bt, Keltrol Rd, Keltrol " Cq (Nutrasweet Kelco), Rhodicare S, Rhodicare H (Rhodia Chimie); les dérivés d'amidon comme Primogel (Avebe); les hydroxyéthylcelluloses telles que Cellosize QP3L, 20 OP4400H, QP30000H, HEC30000A, Polymer PCG10 (Amerchol), Natrosol 250HHR, 250MR, 250M, 250HHXR, 250HHX, 250HR, H1000 (Hoechst) (Hercules), Tylose ΗX hydroxypropylcelluloses comme Klucel EF, H, LHF, MF, G (Aqualon) ; les carboxyméthylcelluloses comme Blanose 7M8/SF, raffinée 7M, 7LF, 7MF, 9M31F, 12M31XP, 12M31P, 25 7M31, 7H3SXF (Aqualon), Aquasorb A500 9M31XF, 7H, (Hercules), Ambergum 1221 (Hercules), Cellogen HP810A, HP6HS9 (Montello), Primellose (Avebe).

La composition peut, de plus, comprendre,
30 en remplacement ou en association avec au moins un
agent d'ajustement de la rhéologie, au moins un

alkylamide d'acide carboxylique en  $C_6-C_{30}$ , linéaire ou non, saturé ou non, et portant éventuellement un ou plusieurs groupements hydroxyles.

Par ailleurs, l'azote du groupement amide 5 peut être mono- ou disubstitué. Il est de préférence monosubstitué.

L'amide peut comprendre 1 à 20 motifs oxyalkylénés (oxyéthylénés et/ou oxypropylénés), de préférence, oxyéthylénés.

Lorsque la composition oxydante comprend un ou plusieurs agents d'ajustement de la rhéologie, alors celui-ci ou ceux-ci représentent généralement de 0,05 à 20% en poids et, mieux encore, de 0,1 à 10 % du poids total de cette composition.

15

#### (E) les agents d'ajustement du pH :

 $\label{eq:lemma:composition} \mbox{Le pH de la composition oxydante peut être} \\ \mbox{compris entre 1,5 et 12.}$ 

Toutefois, on préfère que се Нф 20 compris entre 1,5 et 10 et, mieux encore, entre 1,5 et 7 dans le cas où la composition oxydante est destinée à la décoloration de fibres kératiniques, et qu'il soit compris entre 6 et 12 et, de préférence, entre 7 et 11 ladite composition lorsque est destinée la 25 déformation permanente de fibres kératiniques.

De telles valeurs de pH peuvent être obtenues au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants.

A titre d'exemples d'agents acidifiants 30 susceptibles d'être utilisés, on peut citer les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, l'acide orthophosphorique, l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, l'acide borique et les acides sulfoniques.

Les agents alcalinisants peuvent, eux, être notamment choisis parmi l'ammoniaque, les carbonates alcalins ou d'ammonium, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxyalkylamines, les éthylène-diamines oxyéthylénées et/ou oxypropylénées, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés répondant à la formule (XIX) suivante:

$$R^{16}$$
 $N - R^{15}$ 
 $R^{19}$ 
(XIX)

15 dans laquelle :

5

10

25

- $R^{15}$  est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en  $C_1\text{-}C_4$  ; tandis que
- $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$  et  $R^{19}$ , qui sont identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou un radical hydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ .

Lorsque la composition oxydante comprend un ou plusieurs agents acidifiants ou un ou plusieurs agents alcalinisants, alors celui-ci ou ceux-ci représentent généralement de 0,01 à 30% en poids du poids total de cette composition.

#### (F) les solvants :

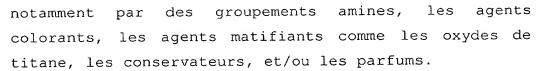


Les solvants susceptibles d'être présents dans la composition oxydante sont notamment l'eau et des mélanges composés d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, 5 ce ou ces solvants organiques pouvant être particulier alcools des tels l'éthanol, que l'isopropanol, l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique ou l'alcool cétylique, des polyols comme le propylèneglycol et le glycérol ; des éthers de glycols 10 les éthers monométhylique, monoéthylique monobutylique d'éthylèneglycol, ainsi que des alkyléthers de glycols comme le monoéthyléther ou le monobutyléther du diéthylèneglycol.

Ce ou ses solvants organiques, lorsqu'ils sont présents dans la composition oxydante, représentent généralement de 0,5 à 20% en poids et, mieux encore, de 2 à 10% en poids du poids total de cette composition.

La composition oxydante peut comprendre, selon l'usage auquel elle est destinée et . 20 les propriétés particulières que l'on souhaite lui conférer en fonction de cet usage, un ou plusieurs adjuvants choisis parmi les charges minérales organiques telles que la silice ou les argiles, 25 liants tels que la vinylpyrrolidone, les huiles ou les polyalkylèneglycols ou les dérivés cires, les polyalkylèneglycols, les lubrifiants tels que stéarates de polyols ou les stéarates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les agents antimousse, les silicones volatiles ou non volatiles, cycliques, 30 linéaires ou ramifiées, et éventuellement modifiées,





Chacun de ces adjuvants peut représenter, lorsqu'il est présent dans la composition oxydante, jusqu'à 30% en poids du poids total de cette composition.

Conformément à l'invention, la composition oxydante est, de préférence, destinée à la coloration, la décoloration ou à la déformation permanente de fibres kératiniques humaines et, plus spécialement, de cheveux.

La présente invention a également pour objet un procédé de décoloration ou de déformation permanente de fibres kératiniques, comprenant successivement les étapes consistant à :

- a) appliquer sur les fibres kératiniques une composition oxydante telle que définie précédemment;
- b) laisser reposer la composition oxydante sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la décoloration ou la déformation recherchée;
- c) rincer les fibres kératiniques pour en 25 éliminer la composition oxydante ;
  - d) laver éventuellement les fibres kératiniques une ou plusieurs fois, les rincer après chaque lavage et éventuellement, les sécher;

ledit procédé comprenant de plus, avant l'étape a),
30 dans le cas d'une déformation permanente, les étapes
consistant à :

5

10



- i) appliquer sur les fibres kératiniques une composition réductrice, lesdites fibres kératiniques étant mis sous tension mécanique avant,
   pendant, ou après ladite application;
- ii) laisser reposer la composition réductrice sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la déformation recherchée ; et
  - iii) rincer éventuellement les fibres kératiniques à l'eau pour en éliminer la composition réductrice.

Lorsque ce procédé est un procédé de déformation permanente, la première étape de ce procédé consiste à appliquer sur les cheveux une composition réductrice. Cette application se fait mèche par mèche ou globalement.

La composition réductrice comprend au moins un agent réducteur, qui peut être en particulier choisi parmi l'acide thioglycolique, la cystéine, la cystéamine, le thioglycolate de glycérol, l'acide thiolactique, ou les sels de l'acide thiolactique ou thioglycolique.

L'habituelle étape de mise sous tension des cheveux sous une forme correspondant à la forme finale désirée pour ces derniers (boucles par exemple) peut être mise en œuvre par tout moyen, mécanique notamment, approprié et connu en soi pour maintenir sous tension des cheveux, tels que par exemple rouleaux, bigoudis et analogues.

Avant de procéder à l'étape (iii)
30 facultative de rinçage, il convient de manière classique, de laisser reposer pendant quelques minutes,

10

15

20

généralement entre minutes et une heure, de 5 préférence entre 10 et 30 minutes, la chevelure sur laquelle a été appliquée la composition réductrice, et ceci de façon à bien laisser le temps au réducteur Cette d'agir correctement sur les cheveux. d'attente est effectuée de préférence à une température allant de 35°C à 45°C, en protégeant de préférence, également les cheveux par un bonnet.

Dans l'étape facultative de rinçage, les cheveux imprégnés de la composition réductrice sont donc ensuite rincés soigneusement par une composition aqueuse.

Puis, après l'étape éventuelle de rinçage, on applique sur les cheveux la composition oxydante de l'invention (étape a)), dans le but de fixer la nouvelle forme imposée aux cheveux.

Comme dans le cas de l'application de la composition réductrice, la chevelure sur laquelle a été appliquée la composition oxydante est ensuite, de manière classique, laissée dans une phase de repos ou d'attente qui dure quelques minutes, généralement entre 3 et 30 minutes, de préférence entre 5 et 15 minutes.

Si la tension des cheveux est maintenue par des moyens extérieurs, on peut retirer de la chevelure ces derniers (rouleaux, bigoudis et analogues) avant ou après l'étape de fixation.

Enfin, dans la dernière étape du procédé selon l'invention (étape c)), les cheveux imprégnés de la composition oxydante sont rincés soigneusement, généralement à l'eau.

10

20

25



Lorsque le procédé est une procédé de décoloration de fibres kératiniques, ledit procédé comprend tel que défini précédemment, une d'application sur fibres les kératiniques d'une composition oxydante selon l'invention. Classiquement, une deuxième étape du procédé de décoloration selon l'invention est une étape de rinçage des fibres kératiniques.

- La présente invention a également pour objet un procédé de coloration de fibres kératiniques comprenant successivement les étapes consistant à :
  - e) appliquer sur ces fibres une composition tinctoriale;
- f) révéler la couleur de ladite composition par application sur les fibres d'une composition oxydante telle que définie précédemment;
  - g) laisser reposer la composition oxydante sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration recherchée;
  - h) rincer les fibres kératiniques à l'eau pour en éliminer la composition tinctoriale et la composition oxydante.
- Selon une autre variante de l'invention, le procédé comprend successivement les étapes consistant à :
- i) appliquer sur les fibres kératiniques une composition obtenue par mélange extemporané avant
   30 application, d'une tinctoriale et d'une composition oxydante telle que définie auparavant;

- j) laisser reposer la composition sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration recherchée;
- $$\tt k\tt)$  rincer les fibres kératiniques à l'eau pour en éliminer la composition.

de réalisation forme Selon une autre particulière de l'invention, le procédé de coloration peut comporter une étape préliminaire consistant à les fibres application sur avant mélanger, kératiniques, une composition comprenant au moins un précurseur de colorant avec une composition oxydante selon l'invention, cette dernière permettant grâce à la présence d'un agent oxydant et à la présence d'un agent complexant conforme à l'invention, la révélation du précurseur de colorant de la première composition, ladite composition résultante étant ensuite appliquée sur les fibres kératiniques.

Quel que soit le mode de réalisation de ce 20 procédé de coloration, le temps nécessaire à la révélation s'échelonne généralement entre 3 et 60 minutes, plus précisément entre 5 et 40 minutes, le temps de repos après application des compositions sur les fibres kératiniques s'échelonnant de 5 minutes à 25 une heure, de préférence de 10 à 30 minutes.

Un autre objet de la présente invention est un dispositif ou « kit » pour la coloration de fibres kératiniques, comprenant au moins deux compositions A et B destinées à être mélangées ensemble pour obtenir une composition colorante prête à l'emploi, la composition A étant la composition oxydante et la

10

15

composition B étant une composition comprenant au moins un colorant, ledit dispositif étant caractérisé en ce que la composition A contient au moins un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante :

 $R-(CHOH)_4-CO_2X$  (I)

dans laquelle :

- R représente un groupe CH2OH ou CO2X, et
- X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium.
- L'invention a également pour objet un dispositif ou « kit » pour la décoloration de fibres kératiniques, comprenant d'une part, au moins deux compositions C et D destinées à être mélangées ensemble pour obtenir une composition oxydante prête à l'emploi, ledit dispositif étant caractérisé en ce l'une au moins des compositions C et D contient un ou plusieurs agents oxydants et l'une au moins contient un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante :

 $R-(CHOH)_4-CO_2X$  (I)

dans laquelle :

- R représente un groupe CH2OH ou CO2X, et
- X représente un atome d'hydrogène ou un cation
   30 monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin,
   d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de

transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium.

Enfin, l'invention a pour objet un dispositif ou « kit » pour la déformation permanente des fibres kératiniques, au moins deux compositions E et F; la composition E étant une composition oxydante et la composition F étant une composition réductrice, ledit dispositif étant caractérisé en ce que la composition E contient un ou plusieurs agents oxydants, et au moins un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante:

$$R-(CHOH)_4-CO_2X$$
 (I)

dans laquelle :

5

10

15

20

25

30

- R représente un groupe CH2OH ou CO2X, et
  - X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium.

L'invention а enfin pour objet d'une composition telle que l'utilisation définie d'un procédé tel que défini précédemment, ou précédemment ou d'un dispositif tel que précédemment pour la coloration, la décoloration ou la déformation permanente des fibres kératiniques humaines et, plus spécialement, des cheveux.

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions qui ressortiront du complément de la description qui suit, qui se réfère à des exemples de réalisation de

composition réductrices pour la coloration, la décoloration, et pour la déformation permanente de fibres kératiniques.

Il va de soi que ces exemples sont donnés à titre illustratif et en aucun cas limitatif de l'objet de l'invention.

### EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

#### EXEMPLE 1.

On a préparé trois compositions oxydantes à 10 base d'eau oxygénée prêtes à l'emploi - respectivement A, B et C - pour la coloration, la décoloration et la déformation permanente de fibres kératiniques. Leur composition qualitative et quantitative est présentée dans le tableau I ci-après, dans lequel les quantités des différents constituants sont exprimées en grammes.

TABLEAU I

Constituants	Composition	Composition	Composition
	A	В	С
Alcool cétylique	3	3	3
Lauryl sulfate de	0,5	0,5	0,5
sodium			
Alcool oléique	0,45	0,45	0,45
polyglycolé (2			
moles)			
Alcool oléique	0,35	0,35	0,35
polyglycérolé (4			
moles)			
Siméthicone	0,045	0,045	0,045
Acide mucique*	_	0,02	0,03
Acide	0,1	<del>-</del>	-
gluconique**			
Pyrophosphate	0,02	0,02	0,04
tétrasodique,			c.
10H <sub>2</sub> O			
Salicylate de	· <del>-</del>	-	0,035 ~
sodium .			•
Stannate de	0,04	0,04	_
sodium			
Eau oxygénée à	12	24	18
50%			
Acide	q.s.p pH=2	q.s.p pH=2	q.s.p pH=2
phosphorique à			
85% en solution			
aqueuse			
Eau	q.s.p 100 g	q.s.p 100 g	q.s.p 100 g

- \* Muciliance Société SOLIANCE
- \*\* Gluconal® GA-50-SG Société AKZO NOBEL

#### EXEMPLE 2

5

On a préparé, dans cet exemple, deux compositions -respectivement D et E- destinées à un usage pour la décoloration, ces compositions étant toutes deux des compositions anhydres, sous forme

pulvérulente, comprenant un agent complexant conforme à l'invention.

Le tableau II représente les compositions qualitatives et quantitatives de ces compositions, les quantités étant exprimées en pourcentage massique.

TABLEAU II

Constituants	Composition D	Composition E
Persulfate de	39,5	46
potassium		
Persulfate de	30	15
sodium		
Disilicate de	_	15
sodium		
Métasilicate de	14	4
sodium		
Chlorure	6	4
d'ammonium		
Urée	_	4,5
Acide mucique	1	0,8
Copolymère	0,5	_
hexaméthyl	·	
diisocyanate/poly		
éthylèneglycol à		
terminaison α et		
ω stéaryl .		
polyoxyéthylène**		
Copolymère acide	-	1
acrylique/méthacr		_
ylate d'alkyl		
(C10/C30)		
réticulé***		
Carboxyméthyl	-	2
amidon de pommme		
de terre/sel de		
sodium faiblement	·	• •
réticulé		
Gomme de Guar	2	1,5
Colorant	0,5	_
(ultramarine)		
Oxyde de titane	0,5 2	1
Lauryl sulfate de	2	2
sodium		

Stéarate de	1	1
calcium	3	0,2
à caractère hydrophile		
Polydécène hydrogéné****	-	. 2
hydrogéné <sup>****</sup>		

<sup>\*</sup> Muciliance - Société SOLIANCE

La composition de décoloration D (40g) est mélangée avec la composition oxydante à base d'eau oxygénée A (80 g). On applique le mélange décolorant prêt à l'emploi ainsi obtenu 45 minutes sous casque sur cheveux naturels foncés, puis on rince abondamment à l'eau. A l'issue de ces opérations, on obtient une décoloration puissante et homogène.

15 La composition de décoloration E (40g) est mélangée avec la composition oxydante à base d'eau oxygénée C (60g). On applique le mélange décolorant prêt à l'emploi ainsi obtenu 30 minutes sous casque sur cheveux naturels foncés, puis on rince abondamment à l'eau. A l'issue de ces opérations, on obtient une décoloration puissante et homogène, avec des cheveux doux et brillants et faciles à démêler.

#### EXEMPLE 3.

25

10

On a préparé, dans cet exemple, deux compositions -respectivement F et G- destinées à un

<sup>\*\*</sup>SER-AD FX 1100-Société SERVO DELDEN ;

<sup>\*\*\*</sup>CARBOPOL ETD 2020-Société NOVEON ;

<sup>5 \*\*\*\*</sup>SILKFLO 366 NF POLYDECECE-Société AMOCO CHEMICAL

usage pour la décoloration, ces compositions étant toutes deux des compositions anhydres, sous forme de pâte, comprenant un agent complexant conforme à l'invention.

Le tableau III représente les compositions qualitatives et quantitatives de ces compositions, les quantités étant exprimées en pourcentage massique.

TABLEAU III

Constituants	Composition F	Composition G
Persulfate de potassium	35,8	35,6
Persulfate de sodium	6	6
Disilicate de sodium	15	15
Métasilicate de sodium	3	3
Chlorure d'ammonium	4,2	4,2
Acide mucique*	1	1
Copolymère hexaméthyl	2	0,5
diisocyanate/polyéthylèneg		,
lycol à terminaison α et		
ω stéaryl		
polyoxyéthylène**		
Copolymère acide	_	0,5
acrylique/méthacrylate		
d'alkyl (C10/C30)		
réticulé***		
Carboxyméthyl amidon de	2	1
pommme de terre/sel de		
sodium faiblement réticulé		
Gomme de Guar	-	2
Colorant (ultramarine)	0,5	0,5

Oxyde de titane	1	1
Lauryl sulfate de sodium	3,5	3,5
Stéarate de calcium	2	2
Silice pyrogénée à	0,5	0,5
caractère hydrophile		
Palmitate d'isopropyle	22,5	-
Cire d'abeille	1	-
Polydécène hydrogéné****	-	23
Silice pyrogénée à	***	0,7
caractère hydrophobe		
	1	1

<sup>\*</sup> Muciliance - Société SOLIANCE

La composition de décoloration F (40g) est mélangée avec la composition oxydante à base d'eau oxygénée A (80 g). On applique le mélange décolorant prêt à l'emploi ainsi obtenu 45 minutes sous casque sur cheveux naturels foncés, puis on rince abondamment à l'eau. A l'issue de ces opérations, on obtient une décoloration puissante et homogène.

15 La composition de décoloration G (40g) est mélangée avec la composition oxydante à base d'eau oxygénée C (60g). On applique le mélange décolorant prêt à l'emploi ainsi obtenu 25 minutes sous casque sur cheveux naturels foncés, puis on rince abondamment à 20 l'eau. A l'issue de ces opérations, on obtient une

<sup>\*\*</sup>SER-AD FX 1100-Société SERVO DELDEN ;

<sup>\*\*\*</sup>CARBOPOL ETD 2020-Société NOVEON ;

<sup>5 \*\*\*\*</sup>SILKFLO 366 NF POLYDECECE-Société AMOCO CHEMICAL

décoloration puissante et homogène, avec des cheveux doux et brillants et faciles à démêler.

#### EXEMPLE 4.

5

10

Dans cet exemple, dans un premier temps, on prépare une composition réductrice.

Le tableau IV représente les compositions qualitatives et quantitatives de ces compositions, les quantités étant exprimées en pourcentage massique.

TABLEAU IV

Constituants	Composition H
Acide thioglycolique	9,2
Arginine	15
Ammoniaque à 20%	1,86
Carbonate d'ammonium	4,5
Cocoylamidopropylbétaïne/mo molaurate de glycérol (25/5) en solution aqueuse à 30%	1,3
Peptisant	0,8
Alcool isostéarylique	12
Agent complexant	0,4
Parfum	0,4
Eau	q.s.p 100g

15

La composition H est appliquée sur une mèche de cheveux humides, préalablement enroulée sur un bigoudi de 9 mm de diamètre, le temps de pose étant de 10 minutes. Puis, on rince les mèches ainsi traitées abondamment à l'eau.

20

Dans un deuxième temps, on prépare une composition oxydante, dite composition I.

Le tableau V représente la composition qualitative et quantitative, les quantités étant exprimées en pourcentage massique.

TABLEAU V

Composition I	
3	
0,5	
0,45	
0,35	
0,045	
0,03	
0,02	
_	
0,04	
5,4	
q.s.p pH=2	
q.s.p 100g	
	3 0,5 0,45 0,35 0,045 0,03 0,02 - 0,04 5,4 q.s.p pH=2

<sup>\*</sup> Muciliance - Société SOLIANCE

La composition I est appliquée sur les 10 mèches précédemment traités par la composition réductrice H, par application de ladite composition S pendant un temps de pose de 10 minutes. Ensuite, les mèches sont rincées abondamment à l'eau. Enfin, les

cheveux sont déroulés du bigoudi, puis séchés. La mèche ainsi traitée est ondulée.

#### EXEMPLE 5.

5

10

Dans cet exemple, dans un premier temps, on prépare une composition tinctoriale J.

Le tableau VI représente les compositions qualitatives et quantitatives de cette composition, les quantités étant exprimées en pourcentage massique.

TABLEAU VI.

Constituants	Composition J
Paraphénylènediamine	0,108
2-méthyl-5-amino-phénol	0,123
Ethanol	20
Alcool benzylique	2
Alkyl (C8/C10) polyglucoside en	3,6
solution aqueuse à 60% <sup>*</sup>	
Polyéthylèneglycol à 8 moles d'oxyde	3
d'éthylène	
Métabisulfite de sodium en solution	3
aqueuse à 35%	
Séquestrant	0,227
Ammoniaque à 20%	0,48
Eau	6,8

On prépare dans un deuxième temps la composition oxydante K.

La tableau VII représente la composition qualitative et quantitative, les quantités étant exprimées en pourcentage massique.

#### TABLEAU VII

Constituants	Composition A
Alcool cétylique	3
Lauryl sulfate de sodium	0,5
Alcool oléique polyglycolé (2 moles)	0,45
Alcool oléique polyglycérolé (4 moles)	0,35
Siméthicone	0,045
Acide mucique*	-
Acide gluconique	0,1
Pyrophosphate tétrasodique, 10H <sub>2</sub> O	0,02
Salicylate de sodium	_
Stannate de sodium	0,04
Eau oxygénée à 50% 24 ·	
Acide phosphorique à 85% en solution	q.s.p pH=2
aqueuse	i pr
Eau	q.s.p 100 g

<sup>\*</sup> Muciliance - Société SOLIANCE

5 La composition tinctoriale J est mélangée avec la composition oxydante à base d'eau oxygénée K, en poids égale.

La composition résultante est appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90% de blancs, puis les cheveux ainsi traitées sont rincés abondamment, lavés avec un shampooing standard, rincés à nouveau puis séchés.

On obtient, à l'issue de ces opérations, 15 des cheveux avec une nuance rouge-violacée, chromatique et résistante à plusieurs shampooings.

<sup>\*\*</sup>Gluconal® GA-50-SG - Société AKZO NOBEL

#### REVENDICATIONS

1. Composition oxydante pour la coloration, la décoloration ou la déformation permanente des fibres kératiniques, comprenant au moins un agent oxydant et au moins un composé répondant à la formule générale (I) suivante :

 $R-(CHOH)_4-CO_2X$  (I)

10 dans laquelle:

5

- .R représente un groupe  $CH_2OH$  ou  $CO_2X$ , et
- X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium.
- 2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle le cation métallique monovalent ou divalent est choisi dans le groupe constitué par les cations monovalents de métaux alcalins, les cations divalents de métaux alcalino-terreux, les cations divalents de métaux de transition et les cations monovalents issus d'amines organiques ou d'ammonium.

25

30

15

3. Composition selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide gluconique, ses sels de métaux alcalins, ses sels de métaux alcalino-terreux, ses sels de métaux de

transition, ses sels d'amines organiques, ses sels d'ammonium, et leurs mélanges.

- selon l'une des 4. Composition revendications 1 à 3, dans laquelle le ou les composés 5 de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide gluconique, le gluconate de sodium, de gluconate de potassium, le gluconate le gluconate de calcium monohydraté, anhydre, borogluconate de calcium, le gluconate de magnésium, le 10 fer, le gluconate de manganèse, le gluconate de gluconate de zinc et le gluconate de cuivre.
- 5. Composition selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans laquelle le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide mucique, l'acide glucarique, l'acide mannarique, leurs sels de métaux alcalins, leurs sels de métaux alcalino-terreux, leurs sels de métaux de transition, leurs sels d'amines organiques, leurs sels d'ammonium, et leurs mélanges.

· .

- 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les composés de formule (I) sont choisis parmi l'acide gluconique et l'acide mucique.
- 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les composés de formule (I) représentent de 0,001 à 10% en poids du poids total de la composition oxydante.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les composés de formule (I) représentent de 0,001 à 5% en poids du poids total de la composition oxydante.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la composition oxydante comprend un ou plusieurs agents oxydants choisis dans le groupe constitué par peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels perborates, percarbonates et persulfates, les peracides.

15

10

5

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les agents oxydants représentent de 0,1 à 30% en poids du poids total de la composition oxydante.

20

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le ou les agents oxydants représentent de 0,5 à 20% en poids du poids total de la composition oxydante.

25

30

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, de plus, un ou plusieurs polymères conditionneurs cationiques ou amphotères, dans des proportions de 0,01 à 10% en poids et, de préférence, de 0,05 à 5% en poids du poids total de ladite composition.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, de plus, un ou plusieurs polymères amphiphiles non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, comportant une chaîne hydrophobe, dans des proportions de 0,05 à 20 % en poids et, de préférence, de 0,1 à 10 % en poids du poids total de ladite composition.

14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, de plus, un ou plusieurs agents tensioactifs, dans des proportions de 0,01 à 40% en poids et, de préférence, de 0,1 à 30% en poids du poids total de ladite composition.

15

20

5

- 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, de plus, un ou plusieurs agents d'ajustement de la rhéologie différents des polymères amphiphiles non ioniques, anioniques, cationiques ou amphotères, comportant une chaîne hydrophobe, dans des proportions de 0,05 à 20 % en poids et, de préférence, de 0,1 à 10 % en poids du poids total de ladite composition.
- 16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, de plus, un ou plusieurs agents acidifiants ou alcalinisants, dans des proportions de 0,01 à 30% en poids du poids total de ladite composition.

- 17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, de plus, un ou plusieurs solvants choisis dans le groupe constitué par l'eau et les mélanges composés d'eau et d'un ou plusieurs solvants organiques acceptables sur le plan cosmétique, ce ou ces solvants représentant de 0,5 à 20% en poids et, de préférence, de 2 à 10% en poids du poids total de ladite composition.
- 18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant, de plus, un ou plusieurs adjuvants choisis dans le groupe constitué par les charges minérales ou organiques, les liants, les lubrifiants, les agents antimousse, les silicones, les agents colorants, les agents matifiants, les conservateurs et les parfums.
- 19. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, ladite composition étant destinée à la décoloration ou à la déformation permanente de fibres kératiniques humaines et, de préférence, de cheveux.
- 20. Procédé de décoloration ou de 25 déformation permanente de fibres kératiniques, comprenant successivement les étapes consistant à :
  - a) appliquer sur les fibres kératiniques une composition oxydante telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 19;
- b) laisser reposer la composition oxydante sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant

pour obtenir la décoloration ou la déformation recherchée;

- c) rincer les fibres kératiniques pour en éliminer la composition oxydante ;
- d) laver éventuellement les fibres kératiniques une ou plusieurs fois, les rincer après chaque lavage et éventuellement, les sécher; ledit procédé comprenant de plus, avant l'étape a), dans le cas d'une déformation permanente, les étapes consistant à :
  - i) appliquer sur les fibres kératiniques une composition réductrice, lesdites fibres kératiniques étant mis sous tension mécanique avant, pendant, ou après ladite application;
- 15 ii) laisser reposer la composition réductrice sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la fixation de la déformation recherchée; et
- iii) rincer éventuellement les fibres 20 kératiniques à l'eau pour en éliminer la composition réductrice.
- 21. Procédé de coloration de fibres kératiniques comprenant successivement les étapes 25 consistant à :
  - e) appliquer sur ces fibres une composition tinctoriale;
- f) révéler la couleur de ladite composition par application sur les fibres d'une composition oxydante telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 19;

- g) laisser reposer la composition oxydante sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration recherchée;
- h) rincer les fibres kératiniques à l'eau pour en éliminer la composition tinctoriale et la composition oxydante.
- 22. Procédé de coloration de fibres kératiniques comprenant successivement les étapes 10 consistant à :
  - i) appliquer sur ces fibres une composition obtenue par mélange extemporané avant application, d'une tinctoriale et d'une composition oxydante telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 19;
  - j) laisser reposer la composition sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration recherchée;
- k) rincer les fibres kératiniques à l'eau20 pour en éliminer la composition.
- 23. Dispositif ou « kit » pour la coloration de fibres kératiniques, comprenant au moins deux compositions A et B destinées à être mélangées 25 ensemble pour obtenir une composition colorante prête à l'emploi, la composition A étant la composition oxydante et la composition B étant une composition comprenant au moins un colorant, ledit dispositif étant caractérisé en ce que la composition A contient au 30 moins un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante :

(I)

 $R-(CHOH)_4-CO_2X$ 

dans laquelle :

- R représente un groupe CH2OH ou CO2X, et
- X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium.

10

5

24. Dispositif ou « kit » pour la décoloration de fibres kératiniques, comprenant d'une part, au moins deux compositions C et D destinées, à être mélangées ensemble pour obtenir une composition oxydante prête à l'emploi, ledit dispositif étant caractérisé en ce l'une au moins des compositions C et D contient un ou plusieurs agents oxydants et l'une au moins contient un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante:

20

15

 $R-(CHOH)_4-CO_2X$  (I)

dans laquelle :

- R représente un groupe CH2OH ou CO2X, et
- 25 X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium.

déformation permanente des fibres kératiniques, au moins deux compositions E et F; la composition E étant une composition oxydante et la composition F une composition réductrice, ledit dispositif étant caractérisé en ce que la composition E contient un ou plusieurs agents oxydants et au moins un ou plusieurs composés répondant à la formule générale (I) suivante :

 $R-(CHOH)_4-CO_2X$  (I)

10

15

5

#### dans laquelle :

- R représente un groupe  $CH_2OH$  ou  $CO_2X$ , et
- X représente un atome d'hydrogène ou un cation monovalent ou divalent issu d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'un métal de transition, d'une amine organique, ou un cation ammonium.
- 26. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, ou d'un procédé tel que défini dans l'une des revendications 20 à 22, ou d'un dispositif tel que défini dans la revendication 23, la revendication 24 et la revendication 25 pour la coloration, la décoloration ou la déformation permanente des fibres kératiniques humaines et, plus spécialement, des cheveux.



## **BREVET D'INVENTION**

## **CERTIFICAT D'UTILITÉ**



Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

#### DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08

## DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Téléphone : 33 (1) 53 (	04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86	Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire	DB 113 @ W / 270601
Vos références	pour ce dossier (facultatif)	SP 22421/FG	
N° D'ENREGIST	REMENT NATIONAL	03.50063 DU 25.03.2003	
	ENTION (200 caractères ou esp		
COMME AGE	N OXYDANTE COMPRE NTS COMPLEXANTS PO E DE FIBRES KERATINI	NANT DES ACIDES HYDROXYCARBOXYLIQUES ET LEURS DUR LA COLORATION, LA DECOLORATION OU LA DEFORMA QUES.	SELS ATION
LE(S) DEMAND	EUR(S):		,
L'OREAL 14 rue Royale 75008 PARIS			
			<b>.</b>
			. **
DESIGNE(NT)	EN TANT QU'INVENTEUR	(S):	
1 Nom		LEGRAND	
Prénoms		Frédéric	
Adresse	Rue	3 Avenue du Chateau du Loir	
	Code postal et ville	[9   2   4   0   0] COURBEVOIE	
Société d'ar	partenance (facultatif)		
2 Nom		MILLEQUANT	13
Prénoms		Jean-Marie	
Adresse	Rue	114 rue Garibaldi	
	Code postal et ville	[9 4 1 0 0] SAINT MAUR DES FOSSES	
	ppartenance (facultatif)		
3 Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
	opartenance (facultatif)	<u> </u>	ambro do cara-
S'il y a plus	de trois inventeurs, utilisez p	olusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du r	iombre de pages.
DU (DES) OU DU MA (Nom et q	GGNATURE(S) DEMANDEUR(S) INDATAIRE ualité du signataire)		
PARIS LE 1 J.C. ILGART CPI 97 0201			

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RECEIVED

APR 1 2 2004

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)